

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران
دوره ۶۸، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۰۸

ص ۸۴۳-۸۵۸

تأثیر نانورس و سازگارکنندگی پلی‌پروپیلن اکسیدشده در

فاز محلول بر خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت الیاف

چوب- پلی‌پروپیلن

- ❖ هاجر رئیسی نافچی*؛ دانشجوی گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
- ❖ مجید عبدوس؛ دانشیار گروه شیمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
- ❖ سعید کاظمی نجفی؛ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
- ❖ رحیم محبی گرگری؛ مربی گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه زابل، زابل، ایران

چکیده

استفاده از سازگارکننده‌های جدید برای تقویت چسبندگی میان فاز زمینه پلاستیکی و پرکننده سلولزی و همچنین نانوذرات برای بهبود خصوصیات فرآورده چوب- پلاستیک همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. در این پژوهش، تأثیر ذرات نانورس و سازگارکنندگی پلی‌پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول بر خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت حاصل از الیاف چوب- پلی‌پروپیلن مطالعه شد. بدین منظور پلی‌پروپیلن در فاز محلول و به مدت چهار ساعت اکسید شد. سپس، پلی‌پروپیلن اکسیدشده به میزان ۳ درصد همراه ذرات نانورس در سه سطح (۰ و ۲ و ۴٪) با الیاف چوب و پلی‌پروپیلن با نسبت‌های ۵۰ به ۵۰ در دستگاه مخلوط‌کن داخلی مخلوط و با پرس گرم به صفحه‌هایی در ابعاد $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}^3$ تبدیل شد. خواص مکانیکی و فیزیکی تخته‌ها- نظیر مقاومت کششی و خمشی، مدول الاستیسیته کششی و خمشی، مقاومت به ضربه بدون فاق، جذب آب، و واکنشیدگی ضخامت کوتاه‌مدت- مطابق آیین‌نامه‌های استاندارد ASTM آزمایش شد. نتایج نشان داد استفاده از سازگارکننده سبب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت حاصل می‌شود. در صورتی که حضور ذرات نانورس در ترکیب کامپوزیت موجب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی به استثنای مقاومت به ضربه بدون فاق شد. همچنین بررسی نحوه پراکنش ذرات نانورس و ریخت‌شناسی کامپوزیت به کمک پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی نشان داد توزیع ذرات نانورس در زمینه پلیمری از نوع ساختار بین لایه‌ای است. واژگان کلیدی: پلی‌پروپیلن اکسیدشده، چوب- پلاستیک، خواص مکانیکی و فیزیکی، ذرات نانورس، سازگارکننده.

مقدمه

صورت می‌گیرد؛ از جمله اکسیداسیون در حضور اکسیژن، ازن، اشعه ماورای بنفش، و محلول‌های آبی اکسیدکننده [۳]. فرایند اکسیداسیون به واسطه ایجاد گروه‌های قطبی و تغییر در خواص مکانیکی و فیزیکی پلیمر، نظیر قطبیت سطح و کشش سطحی و چسبندگی، به بهبود اتصالات بین فاز قطبی و غیر قطبی منجر می‌شود [۴ و ۵]. در این زمینه تحقیقات بسیار زیادی انجام شده است؛ از جمله لو و همکاران [۶] در تحقیقی از پلی‌اتیلن اکسید شده به منزله سازگارکننده در ترکیب چندسازه پلی‌اتیلن-الیاف چوب استفاده کردند. نتایج نشان داد استفاده از سازگارکننده پلی‌اتیلن اکسید شده مقاومت‌های مکانیکی و فیزیکی چندسازه را بهبود می‌بخشد. در پژوهشی دیگر کاظمی نجفی و همکاران [۷] عملکرد دو نوع سازگارکننده پلی‌پروپیلن اکسید شده^۱ و انیدرید مالئیک گرافت شده با پلی‌پروپیلن^۲ را مطالعه کردند و نتایج نشان داد استفاده از پلی‌پروپیلن اکسید شده نسبت به MAPP در بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت عملکرد بهتری دارد.

استفاده از نانوذرات در مواد مرکب خواصی منحصربه‌فرد ایجاد می‌کند. این موضوع باعث علاقه‌مندی محققان به پژوهش در این زمینه شده است. افزودنی‌های استفاده شده در ابعاد نانومتر در ماتریس باعث ایجاد سطح مشترک قابل توجهی می‌شود که دستیابی به این سطح مشترک با افزودنی‌های با ابعاد بزرگ‌تر (میکرومتر) صرفاً با به کار بردن درصد بالایی از این افزودنی‌ها میسر است [۸]. پژوهش‌های انجام شده در زمینه اثر ذرات نانورس

با توجه به محدودیت کمی منابع چوبی، رشد روزافزون تقاضای محصولات با کیفیت و طول عمر بیشتر، جنبه‌های نوآوری محصولات، و آثار زیست‌محیطی آن‌ها می‌توان مواد مرکب چوب-پلاستیک را محصولی پیشرفته و قابل توسعه معرفی کرد. به همه موادی که ترکیبی از مواد سلولزی یا لیگنوسلولزی و رزین‌های ترموست یا ترموپلاستیک باشند مواد مرکب چوب-پلاستیک گفته می‌شود. از این رزین‌ها می‌توان به پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، و پلی‌وینیل کلراید اشاره کرد [۱]. از معایب عمده مواد مرکب چوب-پلاستیک ناسازگاری الیاف طبیعی آب‌دوست و پلیمرهای آب‌گریز و احتمال جذب رطوبت توسط الیاف طبیعی است. بنابراین به منظور بهبود سازگاری بین ماده لیگنوسلولزی با پلیمر از موادی به نام سازگارکننده استفاده می‌شود. سازگارکننده‌ها عوامل شیمیایی هستند که با مکانیزم‌هایی همچون پیوندهای کوالانسی و هیدروژنی و برهم‌کنش‌های ثانویه بین پلیمر و الیاف طبیعی پل ایجاد می‌کنند [۲]. کارکرد و نقش اصلی این سازگارکننده‌ها بهبود و توسعه چسبندگی بین مواد سلولزی و پلیمری است. بنابراین انتخاب نوع ماده سازگارکننده به منظور بهبود واکنش شیمیایی داخلی و چسبندگی بین دو فاز طبیعی و پلیمری ضروری به نظر می‌رسد. در این میان می‌توان از سازگارکننده‌های حاصل از اکسیداسیون پلیمرها به منزله گروه جدیدی از سازگارکننده‌ها نام برد که قابلیت افزایش سازگاری بین پلیمر و پرکننده‌های طبیعی را دارند. اکسیداسیون به روش‌های مختلف

1. Oxidized Polypropylene (OPP)
2. Maleic Anhydride grafted Polypropylene (MAPP)

مواد و روش‌ها

مواد

پلی‌پروپیلن محصول پتروشیمی تبریز، با شاخص جریان مذاب ۶ گرم در هر ۱۰ دقیقه و نام اختصاصی پلی‌نار تبریز و درجه SI-۰۶۰، است. الیاف چوب به صورت مخلوطی از گونه‌های جنگلی از بخش استارتر کارخانه MDF خزر تهیه شد. ذرات نانورس از سری DK بر مبنای مونتموریلونیت به کار رفت و بیش از ۹۵ تا ۹۸ درصد نانو مونتموریلونیت داشت. همچنین از پلی‌پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول به منزله سازگارکننده استفاده شد.

روش‌ها

اکسیداسیون پلی‌پروپیلن در فاز محلول

مطابق روش عبدوس و همکاران [۳] اکسیداسیون پلی‌پروپیلن در حضور اکسیژن خالص و در درجه حرارت ۱۲۸ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد در حلال منوکلروبنزن انجام شد. بدین منظور ابتدا پلی‌پروپیلن در حلال منوکلروبنزن در درجه حرارت ۱۳۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. بعد از انحلال کامل مواد با یکدیگر محلول سفیدرنگ شفاف به دست آمد. در این مرحله اکسیژن خالص به مدت چهار ساعت به محلول شفاف دمیده شد. در ضمن این کار، الکل ۱- دودکانول نیز در فواصل زمانی معین و با نسبت‌های مشخص به ترکیب اضافه شد تا در نهایت پودری سفیدرنگ حاصل شد.

طیف‌سنج مادون قرمز

به منظور نشان دادن اثر اکسیداسیون بر پلی‌پروپیلن و اطمینان از تشکیل گروه‌های قطبی در پلیمر اکسیدشده از طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ (FTIR) به

بر خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت‌ها نشان داد افزودن ذرات نانورس به مواد مرکب چوب- پلاستیک موجب افزایش مدول الاستیسیته و مقاومت‌های خمشی و کششی و بهبود خواص فیزیکی کامپوزیت می‌شود [۹-۱۱]. همچنین کرد [۱۲]، سین و همکاران [۱۳]، و سان و همکاران [۱۴] در نتایج تحقیقات خود بیان کردند افزایش درصد وزنی ذرات نانورس در مواد مرکب چوب- پلاستیک باعث کاهش خواص فیزیکی و مقاومت به ضربه می‌شود. محققان دیگر اظهار کردند تأثیر پرکننده ذرات نانورس بر خصوصیات کامپوزیت‌ها به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار، و کیفیت پراکنده شدن ذرات و چسبندگی آن‌ها در سطح اتصال بستگی دارد. همچنین، اعلام کردند افزودن مقادیر اندک ذرات نانورس موجب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی و حرارتی و ثبات ابعاد در کامپوزیت‌ها می‌شود [۱۵ و ۱۶].

این تحقیق بر این فرضیه استوار است که استفاده از پلی‌پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول به منزله سازگارکننده همراه ذرات نانورس می‌تواند سبب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی مواد مرکب حاصل از الیاف چوب- پلی‌پروپیلن شود. نظر به اینکه در ساخت مواد مرکب چوب- پلاستیک می‌توان دامنه وسیعی از مواد لیگنوسلولزی و سازگارکننده را به کار برد، یافتن ماده‌ای جدید که بتواند با هزینه و آلودگی زیست‌محیطی پایین‌تر سازگاری بیشتری بین چوب و پلاستیک به وجود آورد ضرورت این تحقیق را دوچندان می‌کند. بنابراین، این تحقیق با هدف بررسی نقش سازگارکنندگی پلی‌پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول و ذرات نانورس در بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی مواد مرکب الیاف چوب- پلی‌پروپیلن انجام شد.

1. Fourier Transform Infra-Red

مخلوط‌کن داخلی به وسیله آسیاب آزمایشگاهی خرد و پس از قالب‌گیری توسط پرس گرم، در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰ bar، در مدت هشت دقیقه، به صفحاتی با ضخامت اسمی ۲ میلی‌متر و ابعاد $15 \times 15 \text{ cm}^2$ ، تبدیل شدند. این صفحات به منظور تهیه نمونه‌های آزمونی با توجه به آزمایش‌های پیش‌بینی شده طبق استانداردهای مورد نظر برش داده شدند و برای هر یک از تیمارها پنج تکرار در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری خواص فیزیکی

آزمایش‌های فیزیکی، نظیر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت کوتاه‌مدت، مطابق استاندارد ASTM آیین‌نامه D7031-04 انجام شد. برای توزین نمونه‌ها از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰٫۰۰۱ گرم و برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از میکرومتر با دقت ۰٫۰۰۱ میلی‌متر استفاده شد. در آزمون خواص فیزیکی، نمونه‌ها داخل آب مقطر غوطه‌ور شدند و مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت آن‌ها در دو زمان دو و بیست و چهار ساعت اندازه‌گیری شد.

وسیله دستگاه طیف‌نمایی زیر قرمز فوریه، مدل IR-Nicolet 10، ساخت شرکت SHIMADZU ژاپن، استفاده شد.

شاخص جریان مذاب

شاخص جریان مذاب^۱ (MFI) طبق آیین‌نامه D1238-98 استاندارد ASTM اندازه‌گیری شد. این شاخص در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و وزن ۲٫۱۶۴ کیلوگرم تعیین و نتایج بر حسب گرم بر ده دقیقه گزارش شد. در این تحقیق از دستگاه اندازه‌گیری شاخص مذاب PLASTOMETER ۲۰۰۰ (تهران-ایران) استفاده شد.

فرایند اختلاط مواد

مواد مطابق جدول ۱ در دستگاه مخلوط‌کن داخلی مدل PLASTI-CORDER با سرعت پنجاه دور در دقیقه و در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شدند. زمان هر اختلاط حدود شش دقیقه بود.

ساخت نمونه‌های آزمونی

پس از فرایند اختلاط، مواد خروجی از دستگاه

جدول ۱. درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ترکیبات مختلف مواد مرکب چوب-پلاستیک

تیمار	الیاف چوب (%)	پلی‌پروپیلن (%)	پلی‌پروپیلن اکسیدشده در حالت محلول (%)	نانورس (%)
WP	۵۰	۵۰	-	-
WP+4%Nano	۵۰	۴۶	-	۴
WP+OPP4h3%	۵۰	۴۷	۳	-
WP+OPP4h3%+ 2% Nano	۵۰	۴۵	۳	۲
WP+OPP4h3%+ 4% Nano	۵۰	۴۳	۳	۴

1. Melt Flow Index

لایه‌های سیلیکاتی ذرات نانو با استفاده از رابطه براگ^۲ است (رابطه ۳).

$$d = n \lambda / 2 \sin \theta \quad (3)$$

d فاصله لایه‌های سیلیکاتی، n عدد صحیح، θ زاویه پراش اشعه ایکس، و λ طول موج اشعه ایکس است. در این بررسی طیف پراش اشعه ایکس به کمک دستگاه XRD مدل Pert MPD ساخت شرکت فیلیپس با زاویه پراش 2θ در دامنه ۱ تا ۱۲ درجه انجام شد. بدین منظور نمونه‌ها به صورت ورقه‌ای با ابعاد $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ برای این آزمون تهیه شدند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی

به منظور تحلیل بهتر نتایج و مطالعه مورفولوژی سطوح شکست و ناحیه بینابینی پلیمری و پُرکننده‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)^۳ مدل S-4160 ساخت شرکت هیتاچی از مقاطع شکست نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپی تهیه شد. بدین منظور، لایه‌ای بسیار نازک از نمونه آماده شد. سپس این لایه در خلأ خشک و در پلاتینیوم پوشیده شد. به منظور مشاهده دقیق‌تر ساختار مواد مرکب و تأیید نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس از دستگاه میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM)^۴ ساخت شرکت فیلیپس مدل CM10 استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا نانوکامپوزیت تهیه شده درون رزین اپوکسی قالب‌گیری و به کمک دستگاه پیرایشگر در ابعاد $1 \times 1 \text{ mm}^2$ تراش داده شد. سپس،

درصد جذب آب و واکنشیدگی ضخامت در زمان غوطه‌وری t به ترتیب با روابط ۱ و ۲ محاسبه شد:

$$WA(t) = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

WA مقدار جذب آب در زمان غوطه‌وری t (%), W_o وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری (g)، و W_t وزن نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری t (g) است.

$$TS(t) = \frac{T_t - T_o}{T_o} \times 100 \quad (2)$$

TS واکنشیدگی ضخامت در زمان غوطه‌وری t (%), T_t ضخامت نمونه‌ها در حالت خشک (mm)، و T_o ضخامت نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری t (mm) است.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

آزمون خمش سه نقطه‌ای با طول دهانه ۱۱ سانتی‌متر و سرعت بارگذاری ۵ mm/min مطابق آیین‌نامه D7031-04 استاندارد ASTM و آزمون کشش مطابق آیین‌نامه D638-03 استاندارد ASTM با سرعت بارگذاری ۲ mm/min انجام شد. آزمون خمش استاتیکی و کشش به کمک دستگاه GOTECH با ظرفیت سلول ۱۰۰۰N انجام شد. همچنین آزمون ضربه مطابق آیین‌نامه D256 استاندارد ASTM انجام و مقاومت به ضربه نمونه‌ها بر حسب J/m^2 اعلام شد.

طیف‌سنج پراش اشعه ایکس

پراش پرتو اشعه ایکس^۱ (XRD) امکان شناخت نوع ساختار نانوذرات در کامپوزیت‌ها را فراهم می‌کند. مهم‌ترین کاربرد این روش محاسبه فاصله بین

2. Bragg
3. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
4. Transmission Electron Microscopy (TEM)

1. X-Ray Diffraction

اکسیدشده در فاز محلول (b) در شکل ۱ می‌آید. پلی‌پروپیلن در حالت طبیعی فاقد گروه‌های قطبی است و طی فرایند اکسیداسیون دسته‌ای از عوامل قطبی، نظیر گروه‌های کتونی و کربوکسیلیک اسید و استری، در آن ایجاد می‌شود [۳]. در طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده (b) در نواحی 1164cm^{-1} و $1700-1780\text{cm}^{-1}$ پیک‌های تندی مشاهده می‌شود. باند جذبی در ناحیه 3470cm^{-1} به مُد کششی پیوند هیدروژنی هیدروکسیل الکل، مُد کششی در ناحیه $1700-1780\text{cm}^{-1}$ به گروه‌های کربونیل انیدریدی و کتون و آلدئیدی، و مُد کششی در ناحیه 1164cm^{-1} به گروه‌های استری مربوط می‌شود. عبدوس و همکاران [۳] نیز در تحقیقی به نام «اکسیداسیون هموپلیمر پلی‌پروپیلن در مجاورت محلول آبی منوکلروبنزن» به نتایج مشابه دست یافتند.

نمونه‌ها ثابت شد و در یک بلوک پلاستیکی سخت محصور شد و توسط چاقوی الماسی اترامیکروتوم برش‌هایی با ضخامت ۵۰ تا ۶۰ نانومتر از نمونه تهیه شد. در نهایت، برش‌های تهیه‌شده روی یک توری مسی قرار داده شد و با کمک فلزات سنگین رنگ و برای عکس‌برداری با دستگاه آماده شد.

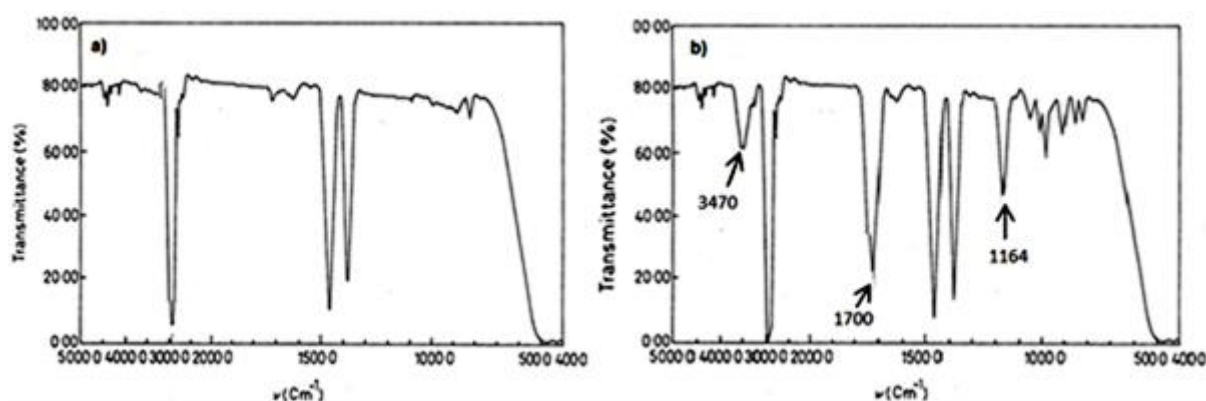
پردازش آماری داده‌ها

برای بررسی نتایج، از طرح کاملاً تصادفی متعادل استفاده شد. با استفاده از روش تجزیه واریانس، معناداری یا عدم معناداری اثر تیمارها تعیین شد. در صورت معنادار بودن تیمارها، اختلاف میانگین‌ها با روش دانکن گروه‌بندی شدند.

یافته‌ها و بحث

طیف‌سنجی مادون قرمز

طیف FTIR پلی‌پروپیلن طبیعی (a) و پلی‌پروپیلن



شکل ۱. طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدنشده (a) و پلی‌پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول به مدت چهار ساعت (b)

می شود و سطح بیشتری را پوشش می دهد و اتصالات بهتری ایجاد می کند. گفتنی است افزایش مقاومت و بهبود اتصالات در نتایج تحقیق کرسیست و یانگ کوئیست [۱۷] نیز اعلام شد.

خواص فیزیکی و مکانیکی

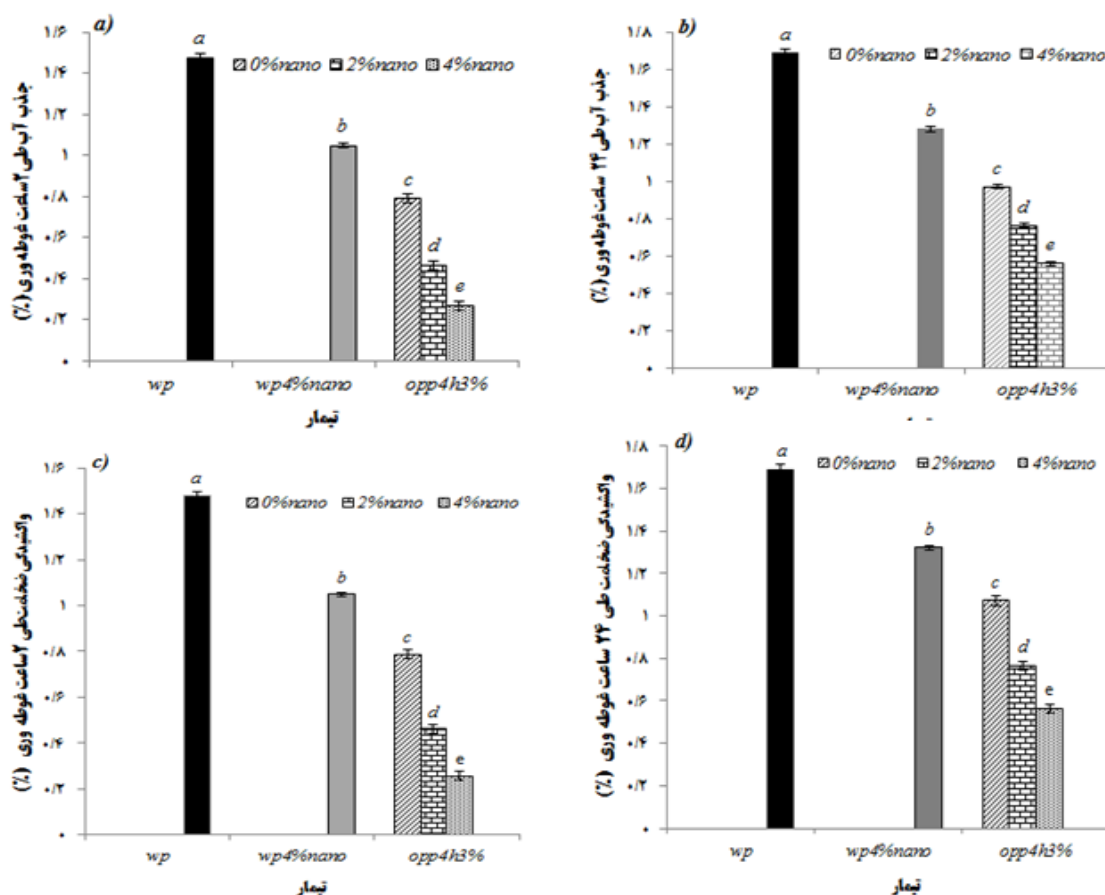
جدول ۲ تجزیه واریانس هر یک از خواص فیزیکی و مکانیکی را در تیمارهای پنجگانه نشان می دهد. همچنین، نتایج خواص فیزیکی و مکانیکی مواد مرکب ساخته شده به ترتیب در شکل های ۲ و ۳ می آید.

شاخص جریان مذاب

شاخص جریان مذاب (MFI) پلی پروپیلن طبیعی و پلی پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول به ترتیب برابر ۶ و ۱۲٫۳ گرم بر ده دقیقه است. همان طور که مشاهده می شود اکسیداسیون پلی پروپیلن به افزایش شاخص جریان مذاب می انجامد. این افزایش نشانه نقش واسطه ای بیشتر پلی پروپیلن اکسیدشده بین اجزای تشکیل دهنده مواد مرکب است. با افزایش شاخص جریان مذاب و پُررنگ شدن نقش سازگارکنندگی پلی پروپیلن اکسیدشده، مقاومت های مکانیکی و فیزیکی مواد مرکب بهبود می یابند. زیرا هر چه این فاکتور افزایش یابد جریان مذاب روان تر

جدول ۲. خلاصه نتایج جداول تجزیه واریانس خواص مکانیکی در تیمارهای پنجگانه

P	F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	ویژگی ها
<۰٫۰۰۰۱	۳۹۸٫۲۳	۰٫۸۴۴۲	۴	۵٫۹۰۹۷۳	جذب آب طی دو ساعت غوطه وری
<۰٫۰۰۰۱	۱۵۴۷٫۵۶	۰٫۰۰۰۶۰	۴	۰٫۰۱۹۲	واکسیدگی ضخامت طی دو ساعت غوطه وری
<۰٫۰۰۰۱	۱۱۳۰٫۸۱	۷٫۰۸۵۹	۴	۴۹٫۶۰۱	جذب آب طی بیست و چهار ساعت غوطه وری
<۰٫۰۰۰۱	۳۰۶۸٫۶۳	۰٫۹۳۵۹	۴	۶٫۵۵۱۵	واکسیدگی ضخامت طی بیست و چهار ساعت غوطه وری
<۰٫۰۰۰۱	۱۵۳۷۲	۲۹۵۹۱٫۱۴۲۹	۴	۲۰۷۱۳۸	مدول الاستیسیته خمشی
<۰٫۰۰۰۱	۲۲۰۰۷٫۵	۴۹٫۰۰۰۲۲۶۳	۴	۳۴۳٫۰۱۵۸۴	مقاومت خمشی
<۰٫۰۰۰۱	۶۶۷٫۹۰	۸۴۵۸۰٫۹۳۹۳	۴	۵۹۲۰۶۶٫۵۷۵۰	مدول الاستیسیته کششی
<۰٫۰۰۰۱	۳۱۸۸٫۶۶	۱۶٫۸۱۲۲۳۴	۴	۱۱۷٫۶۸۵۶۴۰	مقاومت کششی
<۰٫۰۰۰۱	۲۹۲٫۲۷	۰٫۲۰۷۱۴۵	۴	۱٫۴۵۰۰۱۷	مقاومت به ضربه بدون فاق



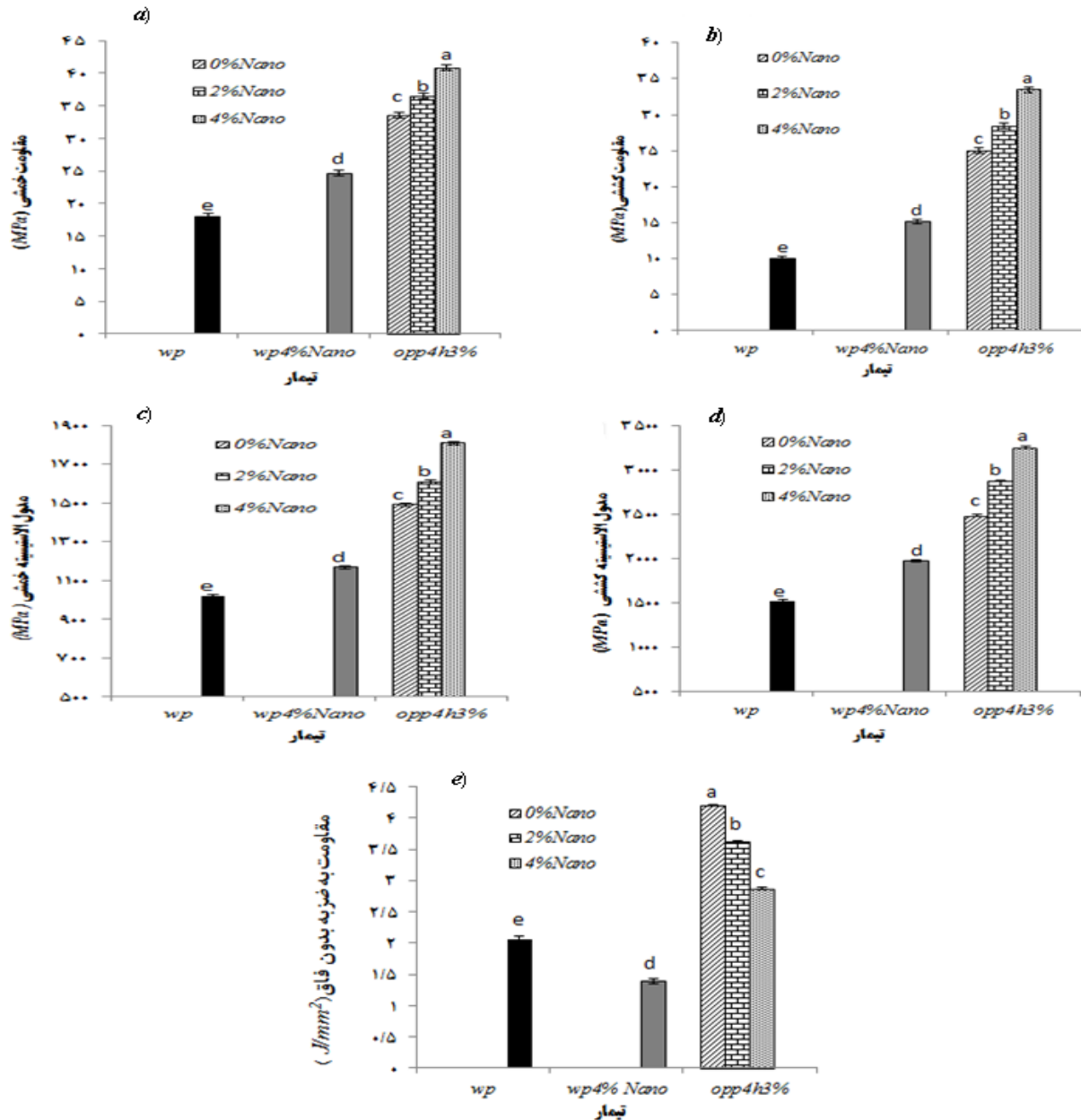
شکل ۲. مقادیر درصد جذب آب مواد مرکب چوب- پلاستیک بعد از دو و بیست و چهار ساعت غوطه‌وری در آب (a و b) و مقادیر درصد واکسیدگی ضخامت مواد مرکب چوب- پلاستیک بعد از دو و بیست و چهار ساعت غوطه‌وری در آب (c و d) در تیمارهای پنجگانه

می‌کنند و با افزایش زمان غوطه‌وری از دو به بیست و چهار ساعت در همه تیمارها جذب آب و واکسیدگی ضخامت مواد مرکب تقریباً تا بیش از دو برابر افزایش می‌یابد. بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های مطالعه‌شده نشان داد تیمارهای حاوی سازگارکننده نسبت به نمونه فاقد سازگارکننده مقدار جذب آب و واکسیدگی ضخامت کمتری از خود نشان می‌دهد. دلیل این موضوع آن است که ماده پلی پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول به سبب تولید گروه‌های قطبی و پیوند با گروه‌های OH مواد سلولزی و تشکیل گروه‌های استری، علاوه بر حذف گروه‌های OH قابل دسترس، خاصیت آب‌دوستی

نتایج جدول تجزیه واریانس نشان می‌دهد تأثیر استفاده از ذرات نانورس و سازگارکننده بر خواص فیزیکی مواد مرکب در زمان دو و بیست و چهار ساعت غوطه‌وری در سطح اعتماد ۹۹ درصد اختلاف معنادار دارد (جدول ۲). نتایج حاکی از آن است که با حضور سازگارکننده در ترکیب مواد مرکب مقدار جذب آب و واکسیدگی ضخامت مواد مرکب به طور معنادار کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، مقدار جذب آب و واکسیدگی ضخامت با افزایش مدت زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از دو ساعت غوطه‌وری در آب مواد مرکب چوب- پلاستیک میزان آب کمتری جذب

[۵]. همچنین از شکل ۲ این گونه استنباط می شود که استفاده از ذرات نانورس و سازگارکننده به طور همزمان سبب کاهش چشمگیرتر جذب آب و واکنش پذیری ضخامت می شود.

الیاف را به آب گریزی تبدیل می کند [۶ و ۱۱]. اکسیداسیون در ایجاد قدرت چسبندگی و خاصیت سازگارکنندگی پلی پروپیلن بسیار تأثیر دارد و سبب تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر، نظیر قطبیت سطح و کشش سطحی و چسبندگی، می شود [۴ و



شکل ۳. مقادیر مقاومت خمشی (a)، مقاومت کششی (b)، مدول الاستیسیته خمشی (c)، مدول الاستیسیته کششی (d) و مقاومت به ضربه بدون فاق (e) در تیمارهای پنجگانه

به نظر می‌رسد دلایل این کاهش نفوذناپذیری ذرات نانورس در برابر آب به درون ماتریس پلیمری و ضریب لاغری بالای ذرات نانورس باشد. ضریب لاغری بالای ذرات نانورس باعث طولانی‌تر و پریچ‌وخم شدن مسیر عبور مولکول‌ها در ماتریس پلیمری و به تعویق افتادن نفوذ آب به داخل کامپوزیت می‌شود [۱۸]. در تحقیقی لو و همکاران [۶] اعلام کردند هنگام استفاده از ذرات نانورس و سازگارکننده مقدار جذب آب در چندسازه‌ها به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. وئو و همکاران [۱۱] و الکساندر و همکاران [۱۸] نیز دریافتند که با اضافه کردن پُرکننده نانورس به چندسازه مقدار جذب آب و واکنشیدگی ضخامت کاهش می‌یابد. همچنین، کرزیست و یانگ کوئیست [۱۷] در پژوهشی با مطالعه خواص فیزیکی کامپوزیت چوب-پلاستیک نتیجه گرفتند استفاده از سازگارکننده بر ثبات ابعادی کامپوزیت‌ها تأثیر مثبت می‌گذارد.

مقایسه تیمارهای مختلف نشان می‌دهد استفاده از سازگارکننده و ذرات نانورس باعث افزایش معناداری در خواص مدول الاستیسیته و مقاومت‌های خمشی و کششی می‌شود؛ به نحوی که بهترین خواص مکانیکی مربوط به نمونه دارای ۳ درصد سازگارکننده و ۴ درصد ذرات نانورس و کمترین مقدار مربوط به نمونه فاقد سازگارکننده و ذرات نانورس است. در تیمارهای دارای سازگارکننده و فاقد ذرات نانورس افزایش مدول الاستیسیته می‌تواند ناشی از بهبود اتصال بین الیاف چوب و پلی‌پروپیلن باشد؛ که دلیل آن حضور سازگارکننده است. به طور کلی، افزایش مدول الاستیسیته به میزان قدرت چسبندگی و اتصالی که سازگارکننده بین اجزا ایجاد می‌کند بستگی دارد.

این فاکتور متأثر از مدول الاستیسیته مواد تشکیل‌دهنده و همچنین قدرت چسبندگی و اتصال بین آن‌هاست. دلیل افزایش خواص مکانیکی تیمارهای حاوی ماده سازگارکننده و ذرات نانورس، علاوه بر تأثیر ماده سازگارکننده، می‌تواند شکل، اندازه، ضریب لاغری، نوع و مقدار، ساختار بلورین، کیفیت و مقدار پراکنش ذرات نانورس، نحوه اتصال آن‌ها با پلیمر در سطح اتصال، و تشکیل ساختار بین لایه‌ای باشد. ضریب لاغری بالای ذرات نانورس موجب می‌شود سطح مشترک دو فاز افزایش یابد و در نتیجه مقاومت‌های خمشی و کششی کامپوزیت افزایش یابد. همچنین ایجاد ساختار بین‌لایه‌ای در مواد مرکب به دلیل تأثیر بین سطحی زنجیره‌های آلی و ذرات نانورس و نیز جهت‌یافتگی ذرات سیلیکات لایه‌ای موجب افزایش مقاومت خمشی کامپوزیت می‌شود [۱۵]. به عبارت دیگر، تشکیل ساختار بین لایه‌ای سبب ایجاد نظم و انسجام در پلیمر می‌شود که خود به بهبود عملکرد پلی‌پروپیلن اکسیدشده، به منزله سازگارکننده، می‌انجامد. ژائو و همکاران [۹]، دشمان و همکاران [۱۶]، و هان و همکاران [۱۹] استفاده از نانوذرات را در بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مواد مرکب چوب-پلاستیک مؤثر دانستند. این بهبود مقاومت در استفاده از ذرات نانورس در این بررسی نیز اثبات شد.

همچنین مقایسه تیمارهای مختلف در شکل ۳ نشان می‌دهد استفاده از سازگارکننده سبب افزایش معنادار مقاومت به ضربه می‌شود؛ ولی برخلاف دیگر مقاومت‌های مکانیکی افزودن ذرات نانورس سبب کاهش مقاومت به ضربه می‌شود. به طور کلی، مقاومت به ضربه معیاری از توانایی مواد مرکب در

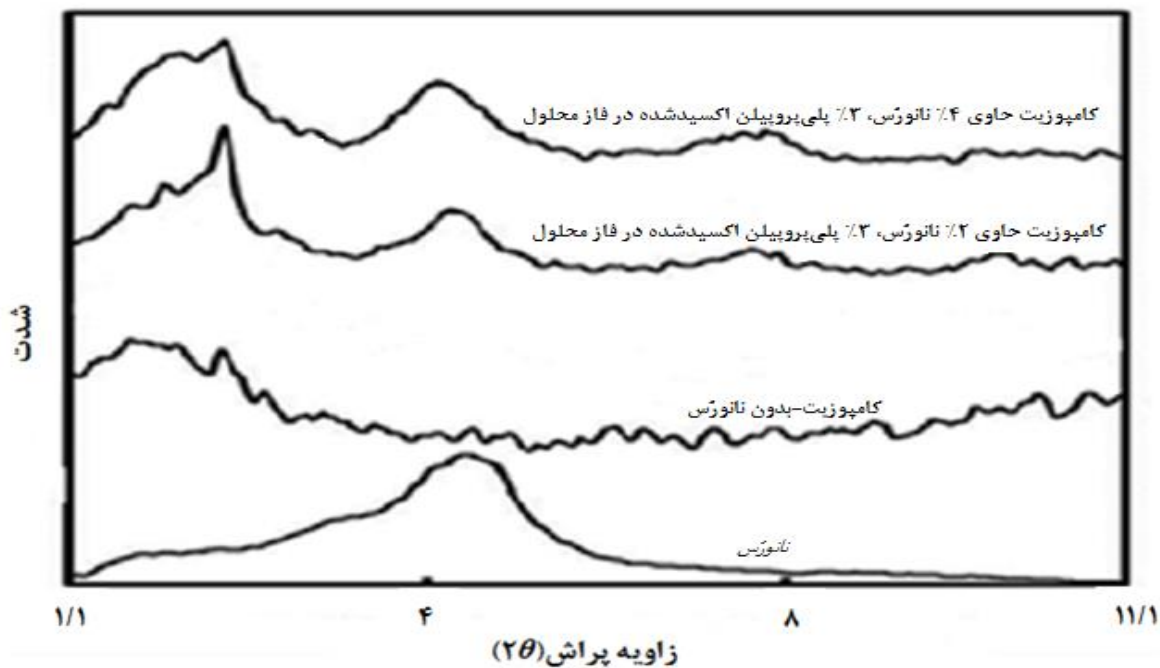
توده‌های نانورس در تشکیل مناطق با تمرکز تنش بالا و عدم تشکیل ساختار ورقه‌ای از دلایل کاهش مقاومت به ضربه بدون فاق کامپوزیت‌هاست. نتایج این تحقیق با مطالعات گُرد [۱۲] و سان و همکاران [۱۴] مشابهت دارد.

ریخت شناسی

طیف پراش پرتو اشعه ایکس

نتایج طیف‌های پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مربوط به ذرات نانورس و مواد مرکب حاوی مقادیر مختلف نانورس در زوایای ۱ تا ۱۲ نشان می‌دهد (شکل ۴) هنگام استفاده از ذرات نانورس فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی ذرات نانورس افزایش می‌یابد و ساختار مواد مرکب تشکیل شده از نوع بین‌لایه‌ای است.

برابر انرژی اعمال شده ناگهانی تعریف می‌شود. جذب انرژی در استحکام به ضربه بدون شکاف به وسیله ترکیبی از ایجاد و توسعه شکاف صورت می‌گیرد. شکاف‌ها از نقاطی که تمرکز تنش بالا باشد شروع می‌شوند؛ مانند مناطق دارای عیوب یا نقاطی که اتصالات بین دو فاز خیلی ضعیف است. استفاده از سازگارکننده تمرکز تنش را کاهش و انرژی لازم برای ایجاد ترک را افزایش می‌دهد [۱۳]. یکی از دلایل افزایش مقاومت به ضربه در نمونه‌های دارای سازگارکننده و فاقد ذرات نانورس می‌تواند بهبود چسبندگی بین پلی پروپیلن و الیاف چوب باشد. اما کاهش مقاومت در نمونه‌های دارای ذرات نانورس می‌تواند به دلیل ساختار بلورین، نحوه پراکنش ذرات نانورس، و نحوه اتصال آن‌ها با پلیمر در سطح اتصال باشد. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد تجمع و تراکم



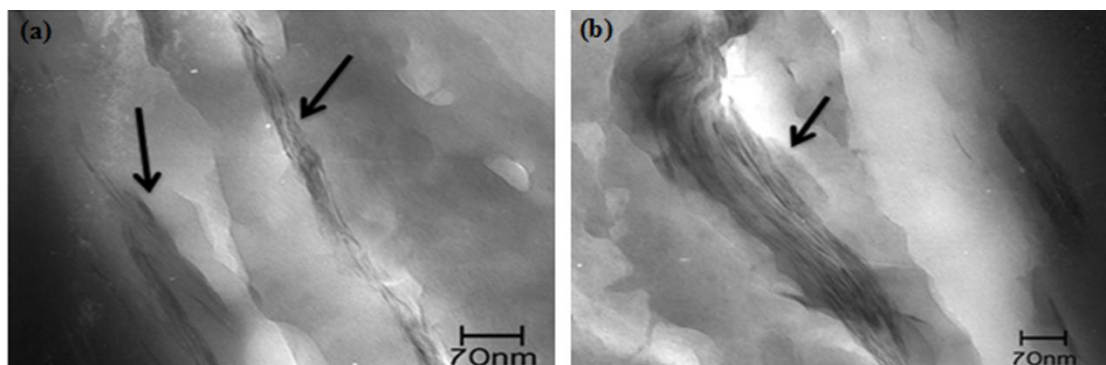
شکل ۴. طیف پراش اشعه ایکس در نانورس و تیمارهای مختلف

خوئینی و همکاران [۲۰] اعلام کردند خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها، علاوه بر خلوص نانورُس، به میزان سازگاری آن و رزین پلیمری مورد نظر بستگی دارد.

میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM): به منظور مشاهده دقیق‌تر ساختار مواد مرکب و تأیید نتایج آزمون اشعه ایکس، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) استفاده شد. شکل ۵ تصاویر TEM مواد مرکب حاصل از الیاف چوب و پلی‌پروپیلن حاوی ۲ درصد نانورُس (a) و ۴ درصد نانورُس (b) را نشان می‌دهد. خطوط تاریک رشته‌رشته‌ای نشان‌دهنده لایه‌های نانورُس و نواحی روشن نشان‌دهنده ماتریس پلیمری است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، لایه‌های نانورُس به طور کامل از یکدیگر جدا نشده‌اند. جدایی کامل لایه‌ها موجب ایجاد ساختار بین لایه‌ای در مواد مرکب می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود ساختارهای بین لایه‌ای در استفاده از ۴ درصد نانورُس با تمرکز بیشتر و کیفیت بهتر قابل رؤیت است. صحت این تصاویر با نتایج آزمون XRD تأیید شد.

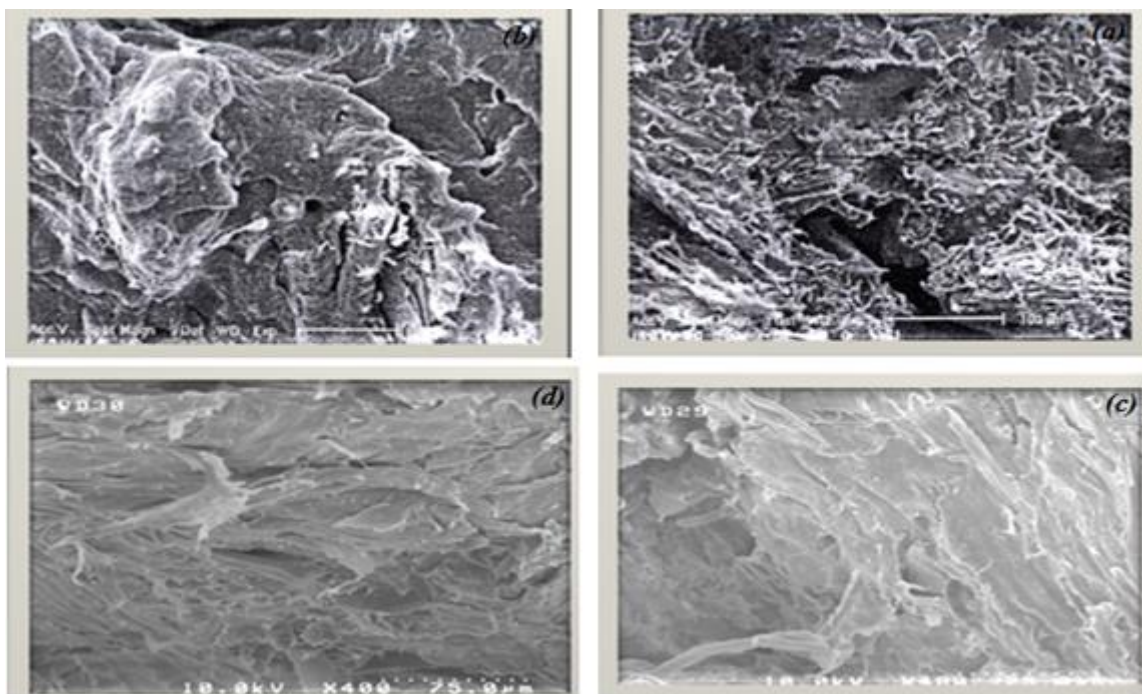
همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ذرات نانورُس از ۰ به ۴ درصد فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی افزایش می‌یابد و بیک تفرق اشعه X نانورُس در زاویه $2\theta = 4.9$ مربوط به فاصله بین لایه‌های $d_{001} = 20.8 \text{ nm}$ ایجاد می‌شود؛ که با افزایش مقدار نانورُس تا ۴ درصد بیک XRD در مواد مرکب تغییر و به سمت عقب حرکت می‌کند که مربوط به $2\theta = 3.9$ و فاصله بین لایه‌های $d_{001} = 26.17 \text{ nm}$ است. با توجه به شکل ۴ این‌گونه استنباط می‌شود که ساختار مواد مرکب تشکیل شده از نوع بین لایه‌ای است. زیرا قله ناحیه بلوری نانورُس کاملاً از بین نرفته و فقط به سمت عقب و 2θ ‌های پایین‌تر کاهش یافته است. به عبارت دیگر، فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورُس به دلیل نفوذ زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته، ولی از هم‌گسیختگی کامل نانورُس رخ نداده است. این در حالی است که اگر ساختار کامپوزیت از نوع لایه‌لایه‌ای باشد، به دلیل متلاشی شدن ساختار بلوری هیچ قله‌ای در منحنی باقی نمی‌ماند. به عبارت دیگر فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورُس به دلیل نفوذ ماده سازگارکننده و بهبود سطح مشترک افزایش می‌یابد، ولی از هم‌گسیختگی کامل لایه‌های نانورُس رخ نمی‌دهد.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی مواد مرکب الیاف چوب- پلی‌پروپیلن- سازگارکننده- ۲ درصد نانورُس (a)، مواد مرکب الیاف چوب- پلی‌پروپیلن- سازگارکننده- ۴ درصد نانورُس (b)

تصاویر میکروسکوپی به صورت پُرز دیده می شود و نشان دهنده نرمی پلاستیک و شکست در این ناحیه است (اتصال ضعیف با چوب). در مواد مرکب دارای سازگارکننده سطح شکست نمونه ها نسبت به تیمار بدون سازگارکننده هموارتر و یکنواخت تر است و سطوح پُرزمانند کمتری در آن ها دیده می شود و شکست در چوب و پلیمر به صورت هم زمان روی می دهد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM): شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مواد مرکب چوب- پلاستیک فاقد سازگارکننده (a)، حاوی سازگارکننده (b)، و مواد مرکب حاوی سازگارکننده و ذرات نانورس را در سطوح ۲ و ۴ درصد نانورس (c و d) نشان می دهد. سطح شکست مواد مرکب بدون سازگارکننده ناهمگنی های نسبتاً زیادی دارد که در



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مواد مرکب الیاف چوب- پلی پروپیلن (a)، مواد مرکب الیاف چوب- پلی پروپیلن- سازگارکننده (b)، مواد مرکب الیاف چوب- پلی پروپیلن- سازگارکننده ۲ درصد نانورس (c)، مواد مرکب الیاف چوب- پلی پروپیلن- سازگارکننده ۴ درصد نانورس (d)

- استفاده از ذرات نانورس سبب بهبود اغلب خواص مکانیکی و فیزیکی مواد مرکب می شود. نمونه های دارای ذرات نانورس در مقایسه با نمونه های شاهد (فاقد ذرات نانورس) خواص بهتر و بالاتری از خود نشان دادند. افزایش ذرات

نتیجه گیری

در این مطالعه اثر ذرات نانورس و پلی پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول به منزله سازگارکننده بر مواد مرکب حاصل از الیاف چوب- پلی پروپیلن بررسی شد. بنابراین، می توان این گونه استنباط کرد:

می‌تواند نقش سازگارکنندگی را در مواد مرکب الیاف چوب- پلی‌پروپیلن ایفا کند و در مقداری معین عملکردی خوب نشان دهد. نمونه‌های حاوی سازگارکننده خواص مکانیکی و فیزیکی بهتر و بالاتری از خود نشان دادند.

نانورس سبب کاهش مقاومت به ضربه و مقادیر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت کوتاه‌مدت و افزایش مدول الاستیسیته و مقاومت‌های خمشی و کششی در مواد مرکب شد.

• پلی‌پروپیلن اکسیدشده در فاز محلول

References

- [1]. Kazemi, S. M. and Jalilvand, M. (2008). Investigation on wood plastic composite resistance against water, fire and fungal attack compared to untreated maple and elm. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 22(2): 81-98.
- [2]. Lu, Z., Wu, Q. Mc., and Nabb, S. (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites. a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, 32(1): 88-104.
- [3]. Abdouss, M., Sharifi-Sanjani, N., and Bataille, P. (1999). Oxidation of polypropylene in a solution of monochlorobenzene. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(14): 3417-3427.
- [4]. Shlyapnikov, Y., Mar'in, A., and Eur, A. P. (1987). New phenomena observed on dissolution of low-molecular compounds in polymers antioxidant solubility. *Polymer Journal*, 23(8): 629-632.
- [5]. Carlsson, D. J., Brousseau, R., and Wiles, D. M. (1986). Reaction of sulfur dioxide with oxidized polyolefin. *Journal of Polymer Degradation and Stability*, 15(1): 67-79.
- [6]. Lu, J. Z., Wu, Q., and Negulescu, I. (2005). Wood-fiber/high-density-polyethylene composites; Coupling Agent Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(1): 93-102.
- [7]. Kazemi Najafi, S., Bahra, A., and Abdouss, M. (2010). Effect of oxidized polypropylene as a new compatibilizer on water absorption and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(1): 438-432.
- [8]. Nourbakhsh, A. (2013). The utilization of two recycled polymers and bagasse fiber in wood plastic nano-clay composites production. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 28(3): 435-540.
- [9]. Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y., and Suzuki, S. (2008). Bamboo-fiber filled high density polyethylene composites; effect of coupling treatment and Nano-clay. *Journal of Polymer Environment*, 16(2): 123-130.
- [10]. Nourbakhsh, A. and Ashori, A. (2009). Influence of Nano-clay and coupling agent on the physical and mechanical properties of polypropylene, bagasse Nano-composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(3): 1386-1390.
- [11]. Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C. M., Yao, F., Xu, Y., and Lian, K. (2007). Properties of HDPE/clay/wood Nano-composites. *Journal of Plastics Technology*, 2(1): 108-115.
- [12]. Kord, B. (2010). Investigation on the effects of Nano-clay particles on mechanical properties of wood polymer composite made of high density polyethylene-wood flour. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 25(1 (32)): 91-101.
- [13]. Sain, M., Suhara, P., law, S., and Bloulloux, A. (2005). Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(2): 121-130.
- [14]. Sun, Q., Schork, J., and Deng, Y. (2007). Water-based polymer/clay Nano-composite suspension for improving water and moisture barrier in coating. *Journal of Composites Science and Technology*, 67(9): 1823-1829.
- [15]. Wang, H., Zheng, C., Elkovitch, M., Lee, L. J., and Koelling, K. W. (2001). Processing and properties of polymeric Nano-composites. *Journal of Polymer Engineering Science*, 41(11): 236-246.
- [16]. Deshmane, D., Yuan, Q., and Misra, R. D. K. (2007). High strength-toughness combination of

- melt intercalated Nano-clay-reinforced thermoplastic olefins. *Journal of Material Science Engineering*, 460-461(1-2): 277-287.
- [17]. Krzysik, N. and Yang-quist, B. (1999). Dependence of the mechanical properties of wood flour polymer composites on the moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(13): 2069-2076.
- [18]. Alexandre, B., Marais, S., Langevin, S., Mederic, P., and Aubry, T. (2006). Nano composite based polyamide 12/montmorillonite: relationships between structures and transport properties. *Journal of Desalination*, 199(1-3): 164-166.
- [19]. Zhao, Y., Wang, K., Zhu, F., Xue, P., and Jia, M. (2006). Properties of poly (vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: effects of coupling agents and layered silicate. *Journal of Polymer Degradation and Stability*, 91(12): 2874-2883.
- [20]. Khomeini, M., Bazgir, S., Tamizifar, M., and Nemati, Z. A. (2008). Modified process of silicates layered for use in polymer Nano composites. *New Materials National Congress*, June.10-12 Tehran, Iran, pp. 202-212.